

6. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия, 1975. 320 с.
7. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С. и др. Применение гидридов интерметаллических соединений для разделения изотопов водорода. М., ЦНИИатоминформ, 1987. 13 с.

Поступила в Редакцию 12.07.2000

УДК 621.039.333.2

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Иванчук О.М., Горянина В.Г., Розенкевич М.Б.

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

В последние годы все более широкое применение для разделения различных смесей изотопов водорода находит технология, основанная на химическом изотопном обмене между водой и водородом [1—5]. Особое место она занимает при очистке тритийсодержащих отходов [3]. Для нашей страны важность разработки этого метода разделения изотопов определяется накопленными некондиционными отходами, для переработки которых рассматриваемая технология оказалась наилучшей [6—8]. Подтверждением этому является созданная в ПИЯФ им. Б.П. Константинова опытно-промышленная установка, успешно эксплуатируемая уже в течение нескольких лет [9, 10].

Особенностью данного метода разделения изотопов водорода является использование электролизера как нижнего узла обращения потоков, в котором выходящая из разделительной установки вода полностью или почти полностью разлагается на водород и кислород [1, 11]. Изотопный состав образующегося водорода отличается от изотопного состава разлагаемой воды, причем водород обедняется тяжелым изотопом. Для двухкомпонентных изотопных смесей (протий—дейтерий, протий—тритий, дейтерий—тритий) количественно этот эффект характеризуется коэффициентом разделения (α_{HD} , α_{DH} , α_{HT} , α_{DT} , первый символ относится к изотопу, концентрация которого в смеси преобладает):

$$\alpha_{ij} = [X(1 - Y) / (1 - X)Y],$$

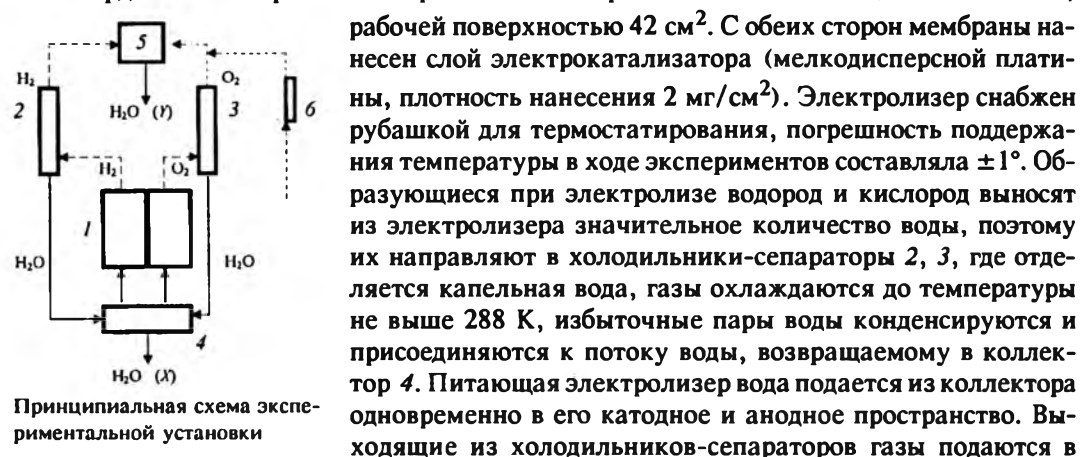
где X , Y — концентрация тяжелого изотопа (дейтерия или трития) в разлагаемой воде и образующемся водороде соответственно, ат. доля; $(1 - X)$, $(1 - Y)$ — концентрация легкого изотопа в соответствующих фазах, ат. доля.

Коэффициент разделения зависит от многих факторов: типа электролизера, природы используемых в нем электродных материалов, температуры и плотности тока. Кроме того, для изотопной смеси протий—дейтерий он заметно зависит от концентрации дейтерия (аналогичная зависимость наблюдалась бы и в тритийсодержащих двухкомпонентных изотопных смесях, однако на практике вследствие саморадиолиза воды [12] редко приходится работать с водой, содержание трития в которой превышает 10^{-4} — 10^{-3} ат. доли). В трехкомпонентных изотопных смесях протий—дейтерий—тритий, где, как правило, содержание трития находится на уровне микроконцентрации, распределение трития между фазами (водой и водородом) существенно зависит от соотношения между протием и дейтерием в исходной воде (в этом случае наблюдаемый изотопный эффект называют коэффициентом распределения α_{T}).

От изотопного эффекта, сопровождающего электролиз воды, зависят размеры разделительных установок и некоторые другие технологические параметры, в частности, период накопления — время, необходимое для достижения нужного профиля изотопной концентрации по высоте установки при ее пуске, по истечению которого

она может быть переведена в производящий продукт режим. Между тем данных о влиянии разных факторов на коэффициенты разделения и распределения недостаточно, имеющиеся в основном относятся к электролизерам традиционного типа, чаще всего водно-щелочным (см., например, исследования [1, 13, 14]). На практике же в состав разделительных установок чаще стремятся включать электролизеры с твердым полимерным электролитом, для которых характерны меньшие удельные энергетические затраты [15]. Для этого типа электролизеров данные о коэффициентах разделения немногочисленны [11, 16, 17]. Поэтому задачей настоящей работы было экспериментальное определение изотопных эффектов в электролизерах с твердым полимерным электролитом при электролизе воды различного изотопного состава.

Методика проведения экспериментов. На рисунке приведена принципиальная схема экспериментальной установки. Основным ее элементом является электролизер 1 с твердым полимерным электролитом (мембраной МФ-4СК толщиной 250 мкм),



Принципиальная схема экспериментальной установки

рабочей поверхностью 42 см². С обеих сторон мембраны нанесен слой электрокатализатора (мелкодисперсной платины, плотность нанесения 2 мг/см²). Электролизер снабжен рубашкой для термостатирования, погрешность поддержания температуры в ходе экспериментов составляла $\pm 1^\circ$. Образующиеся при электролизе водород и кислород выносят из электролизера значительное количество воды, поэтому их направляют в холодильники-сепараторы 2, 3, где отделяется капельная вода, газы охлаждаются до температуры не выше 288 К, избыточные пары воды конденсируются и присоединяются к потоку воды, возвращаемому в коллектор 4. Питающая электролизер вода подается из коллектора одновременно в его катодное и анодное пространство. Выходящие из холодильников-сепараторов газы подаются в пламенную горелку 5, куда для обеспечения полноты сжигания водорода поступает также некоторый избыточный поток кислорода от постороннего источника, проходящий предварительно систему осушки 6. Отметим, что на схеме не указаны источник электрического питания и система термостатирования электролизера, а также вся система охлаждения холодильников-сепараторов и горелки.

Для определения изотопного состава воды X и конденсата, образующегося при сжигании водорода в горелке Y, после достижения стационарного режима работы электролизера в выбранных условиях эксперимента отбирали пробы воды из коллектора и горелки. При этом общее количество воды подбирали таким образом, чтобы изменением ее изотопного состава в ходе конкретного эксперимента можно было пренебречь. Изотопный анализ на содержание дейтерия в воде проводили методом атомной эмиссионной спектроскопии на приборе ДФС-8, концентрацию трития определяли сцинтилляционным методом на приборе СЖС-04к с использованием сцинтиллятора ЖС-8. С учетом точности изотопного анализа и условий проведения эксперимента относительная погрешность определения соответствующих изотопных эффектов составляла не более $\pm 7\%$.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Коэффициенты разделения в двухкомпонентной системе протий—дейтерий были измерены в широком диапазоне концентрации дейтерия, интервале температуры 298—333 К при постоянной плотности тока $i = 0,25$ А/см². В диапазоне атомной доли от 0,000147 до примерно 0,8 коэффициент разделения в пределах ошибки эксперимента не зависит от концентрации дейтерия, слабо уменьшаясь при дальнейшем ее увеличении. В табл. 1 приведены предельные коэффициенты разделения при граничных значениях $[D_2O]$ (α_{HD} при $[D_2O] \rightarrow 0\%$, α_{DH} при $[D_2O] \rightarrow 100\%$).

Т а б л и ц а 1. Коэффициенты разделения при электролизе воды для двухкомпонентной изотопной смеси протий—дейтерий

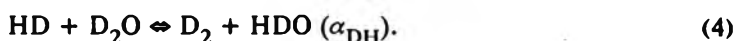
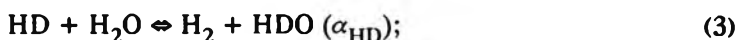
Температура, К	α_{HD}	α_{DH}
298	3,6	2,7
313	3,3	2,6
333	2,9	2,4

Температурная зависимость коэффициента разделения для соответствующих областей концентрации дейтерия может быть выражена следующими уравнениями:

$$\ln \alpha_{\text{HD}} = 600/T - 0,74 \text{ при } [\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 0\%, \quad (1)$$

$$\ln \alpha_{\text{DH}} = 317/T - 0,06 \text{ при } [\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 100\%. \quad (2)$$

Представляет интерес сравнить полученные зависимости с аналогичными уравнениями, описывающими зависимость от температуры коэффициента разделения при протекании каталитической реакции химического изотопного обмена между водородом и парами воды:



Эти зависимости записываются следующим образом [1]:

$$\ln \alpha_{\text{HD}} = 468/T - 0,292 \text{ при } [\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 0\%; \quad (5)$$

$$\ln \alpha_{\text{DH}} = 417/T - 0,276 \text{ при } [\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 100\%. \quad (6)$$

Из сравнения зависимостей (1), (2) и (5), (6) видно, что при $[\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 0\%$ температурная зависимость коэффициента разделения при электролизе воды более резкая, при $[\text{D}_2\text{O}] \rightarrow 100\%$ — менее резкая, чем для химического изотопного обмена.

При анализе следует принимать во внимание, что для исследуемого нами типа электролизера реакция химического изотопного обмена является составной частью суммарного процесса. Хорошо известно, что используемая в качестве электрокатализатора платина является эффективным катализатором реакций (3), (4). Так как образующийся в катодном пространстве электролизера водород вместе с находящимися здесь же парами воды некоторое время находится в контакте с электрокатализатором, эти реакции в той или иной мере протекают при любых условиях электролиза. Кроме того, коэффициент разделения зависит также от изотопных эффектов во всех предшествующих электрохимических стадиях процесса, носящих кинетический, а не термодинамический характер. Поэтому измеряемый коэффициент разделения зависит от того, в какой мере на него влияет завершающий с точки зрения всего процесса электролиза термодинамический изотопный эффект. С этой точки зрения представляют интерес данные, полученные при электролизе в условиях фиксированной температуры и разной плотности тока. Увеличение плотности тока приводит к росту производительности электрохимической ячейки по водороду и, следовательно, к уменьшению времени пребывания водорода в электролизере и времени контакта парогазовой смеси с катодным электрокатализатором. Эксперименты при плотности тока от 0,14 до 0,56 А/см² показали, что в пределах погрешности коэффициенты разделения не изменяются. Отметим, что отличие этого результата от полученного в цитируемых работах [16], когда наблюдали зависимость коэффициентов разделения от плотности тока, с нашей точки зрения связано с тем, что электрохимические ячейки не термостатировали, поэтому изменение плотности тока сопровождалось одновременным из-

менением рабочей температуры электролизера. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что процесс химического изотопного обмена существенного влияния на коэффициент разделения не оказывает.

В экспериментах с тритийсодержащими смесями определяли зависимости коэффициента распределения как от температуры, так и от содержания дейтерия в трехкомпонентной смеси. Во всех случаях содержание трития было на уровне микроконцентрации (10^{-4} — 10^{-5} Ки/дм³). Опыты показали, что при фиксированной температуре зависимость коэффициента распределения от концентрации дейтерия линейна во всем диапазоне $[D_2O]$. Коэффициент распределения при 298 К равен 6,9—5,05, 313 К — 5,8—4, 333 К — 4,95—3,25.

В табл. 2 приведены предельные значения коэффициента разделения при граничных значениях $[D_2O]$ (α_{HT} при $[D_2O] \rightarrow 0\%$ и α_{DT} при $[D_2O] \rightarrow 100\%$). Из сравнения данных, приведенных в табл. 1, 2, видно, что для тритийсодержащих смесей в области $[D_2O] \rightarrow 0\%$ в сопоставимых условиях, как и следовало ожидать, коэффициенты разделения в системе протий—тритий превышают таковые в системе протий—дейтерий, в области $[D_2O] \rightarrow 100\%$ наоборот. Однако при любой концентрации дейтерия коэффициенты распределения трития можно рассчитать по правилу аддитивности с использованием коэффициентов разделения для бинарных смесей протий—тритий (α_{HT}) и дейтерий—тритий (α_{DT}): $\alpha_T = \alpha_{HT}(1 - X_D) + \alpha_{DT}X_D$, где $X_D = [D_2O]$, ат. доля. В свою очередь температурная зависимость последних в исследованном диапазоне температуры выражается как $\ln \alpha_{HT} = 900/T - 1,1$, $\ln \alpha_{DT} = 240/T - 0,19$.

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты разделения при электролизе воды для двухкомпонентных изотопных смесей протий (дейтерий)—тритий

Температура, К	α_{HT}	α_{DT}
298	6,95	1,85
313	5,80	1,80
333	4,95	1,70

Представляет интерес сравнить полученные коэффициенты разделения с соответствующими значениями при химическом изотопном обмене для сопоставимых изотопных смесей. Из табл. 3 видно, что в случае $[D_2O] \rightarrow 0\%$ коэффициенты разделения при электролизе близки к соответствующим при химическом изотопном обмене, в случае $[D_2O] \rightarrow 100\%$ относительное различие существенно больше.

Т а б л и ц а 3. Сравнение коэффициентов разделения

Температура, К	Электролиз		Химический изотопный обмен [1]	
	α_{HT}	α_{DT}	α_{HT}	α_{DT}
298	6,90	1,85	6,51	1,53
313	5,80	1,80	5,61	1,49
333	4,95	1,70	4,92	1,46

В заключение отметим, что исследованные диапазоны температуры и плотности тока соответствуют обычным режимам эксплуатации электролизеров с твердым полимерным электролитом. Поэтому полученные численные значения коэффициентов разделения и распределения для разных изотопных смесей можно использовать для расчета основных параметров установок, создаваемых для разделения изотопов водорода, и в состав которых входят электролизеры с твердым полимерным электролитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
2. Андреев Б.М., Карпов М.В., Перевезенцев А.Н. и др. Перспективы использования методов химического изотопного обмена для решения задач детритизации водных отходов ядерной и термоядерной энергетики. — В сб.: Водородная энергетика и технология, 1992, вып. 1, с. 57—68.
3. Proc. 5-th Meeting of Tritium Techn. in Fission, Fusion and Isotopic Application. — In: Fus. Technol., 1995, v. 28, № 3.
4. Андреев Б.М., Раков Н.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Использование методов разделения изотопов для улавливания и концентрирования трития в ядерном топливном цикле. — Радиохимия, 1997, т. 39, вып. 2, с. 97—111.
5. Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б., Андреев Б.М. и др. Очистка водных потоков от трития методом химического изотопного обмена водорода с водой. — Атомная энергия, 1998, т. 85, вып. 1, с. 35—40.
6. Andreev B.M., Magomedbekov E.P., Park Y.S. et al. The development of the water waste deirritization technology of nuclear complex plants. — In: Proc. of Annual Meeting on Nuclear Techn., Munchen, 1998, p. 325—328.
7. Андреев Б.М. Химический изотопный обмен — современный способ производства тяжелой воды. — Хим. пром-сть, 1999, № 4, с. 219—224.
8. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С. и др. Перспективы использования химического изотопного обмена для разделения изотопов водорода. — Атомная энергия, 1999, т. 86, вып. 3, с. 198—203.
9. Алексеев И.А., Архипов Е.А., Бондаренко С.Б. и др. Опыт эксплуатации опытно-промышленной установки для переработки тяжелой и легкой воды, загрязненной тритием. Тезисы докл. 4-й Всерос. конф. «Физ.-хим. процессы при селекции атомов и молекул», Звенигород, 1999, с. 50.
10. Trenin V.D., Alekseev I.A., Bondarenko S.D. et al. Experimental industrial plant for studies and development of the reprocessing technology of tritiated water wastes. — Fus. Technol., 1998, v. 31, p. 963—966.
11. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С. и др. Некоторые особенности технологии разделения изотопов водорода методом химического изотопного обмена водорода с водой. — Атомная энергия, 1998, т. 85, вып. 1, с. 40—45.
12. Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К., Гришмановский В.И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
13. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. М.: Химия, 1970. 236 с.
14. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 с.
15. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Под ред. Д.Ю. Гамбурга и Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
16. Фатеев В.Н., Порембский В.И., Самойлов Д.И. Электрохимический метод получения тяжелой воды и изотопов водорода. — В кн.: Изотопы. Свойства, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАт, 2000, с. 147—157.
17. Андреев Б.М., Марченко А.А., Пахомов В.П. и др. Изотопные эффекты при электролизе воды в ячейке с твердым полимерным электролитом. — Журн. физ. химии, 1988, т. 62, № 6, с. 1661—1663.

Поступила в Редакцию 28.07.2000

УДК 621.039.573

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКТРА НЕЙТРОНОВ ИГР

*Горин Н.В., Кандиев Я.З., Литвин В.И. (РФЯЦ — ВНИИТФ),
Гайдайчук В.А., Казьмин Ю.М., Пахниц В.А., Скивка А.С.
(ИАЭ НЯЦ Республики Казахстан), Васильев А.П. (НИКИЭТ),
Павшук В.А., Рычев А.С. (РНЦ «Курчатовский ин-т»)*

В настоящее время на реакторе ИГР [1] исследуют спектральный состав нейтронов, который имеет особенности, связанные как с конструкцией реактора, так и с разогревом активной зоны. По расчетам около половины нейтронов ИГР — тепловые, они находятся в тепловом равновесии с материалом активной зоны, и их энергия определяется ее температурой. Температура топлива вблизи центрального экспериментального канала для пуска реактора с максимальным энерговыделением изменяется от 300 до 1700 К, следовательно, энергия тепловых нейтронов в начале и конце одного и того